

86-316277/48

A26 (A14)

MITSUBISHI RAYON KK

MITR 11.04.85

11.04.85-JP-077367 (20.10.86) C081-51/08 C081-101

Thermoplastic resin compsn. with improved impact resistance - monomer

C86-137089

A compsn. comprises

- (A) 99-1 wt. % of a thermoplastic polymer; and  
(B) 1-99 wt. % of a graft copolymer obtd. by graft polymerizn. of 5-95 wt. % of a polyorganosiloxane polymer and 95-10 wt. % of at least one vinyl monomer where the total wt. of (A)+(B) = 100 wt. %.

#### USE/ADVANTAGE

A compsn. with improved impact and weather resistance and heat stability, useful for motorcar, electrical and electronic and mechanical parts.

#### EXAMPLE

A soln. of 100 wt. pts. octamethyltetraacyclosiloxane, etc. in 300 wt. pts water is emulsified and the emulsion is reacted for 6 hours at 90°C to give a polyorganosiloxane latex soln.

A(6-AB, 7-A4F)

The latex, 50 wt. pts. acrylonitrile and 150 wt. pts. styrene are polymerized to give a polyorganosiloxane graft copolymer.

50 wt. % of a Me methacrylate copolymer, M.I. 2g/10 min. and 10 wt. % of the polyorganosiloxane graft copolymer are mixed, melted and pelletized to give a compsn. The pellets are injection moulded to give a test piece with notched Izod impact strengths of 3.5 and 2.9 kg/cm/cm at 23 and -40°C respectively and without yellowing after a 200 hour weatherometer test at 63°C. (OppW103WRDwgNo0/0)

J61235462-A

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

BEST AVAILABLE COPY

④ 公開特許公報 (A)

昭61-235462

⑨ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 L 101/00  
51/08

識別記号

庁内整理番号

7445-4J  
6681-4J

③ 公開 昭和61年(1986)10月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑤ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑦ 特 願 昭60-77367

⑧ 出 願 昭60(1985)4月11日

⑨ 発 明 者	笠 木	勲	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑩ 発 明 者	柳 ケ 瀬	昭	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑪ 発 明 者	川 地	保 宣	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑫ 発 明 者	本 郷	雅 文	豊橋市牛川通4丁目1番地の2	三菱レイヨン株式会社内
⑬ 出 願 人	三菱レイヨン株式会社			東京都中央区京橋2丁目3番19号
⑭ 代 理 人	弁理士 吉沢 敏夫			

明 細 書

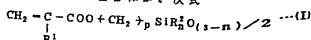
1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 熱可塑性重合体(A)99～1重量%。および  
ポリオルガノシロキサン系重合体5～90重  
量%に少なくとも一種のビニル系モノマー95  
～10重量%をグラフト重合して得られるグラ  
フト共重合体(B)1～99重量% (A)と(B)の合  
計量100重量%からなる熱可塑性樹脂組  
成物。

2. グラフト共重合体(B)を構成するポリオルガ  
ノシロキサン系重合体が、次式



(式中R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>は水  
素原子、メチル基、エチル基、プロピル基ま  
たはフェニル基、nは0、1または2、pは  
1～6の数を示す。)で表わされる単位を有

する(メタ)アクリロキシシロキサングラ  
フト交叉剤を0.001～50重量%の範囲で含  
有することを特徴とする特許請求の範囲第1  
項記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱可塑性重合体と、ポリオルガノ  
シロキサン系重合体に少なくとも一種のビニルモ  
ノマーを特定量グラフト重合して得られるグラ  
フト共重合体とを配合してなる新規な熱可塑性  
樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

熱可塑性重合体は常温で硬質の樹脂として、  
あるいは常温でゴム弾性を示すゴム、あるいは  
エラストマーとして、さらにはその中間的性質  
を示すものとして広く使用されており、またそ  
れらの重合体の性質、特に耐衝撃性を改良する  
ために従来から種々の提案がなされている。例  
えば熱可塑性重合体にジエン系重合体、アクリ  
レート系重合体等を配合することが知られ、あ

るものは耐衝撃性の改良には成功している。

(解決しようとする問題点)

しかしながらかかる従来の方法では他の特性を犠牲にしたり、あるいは十分に耐衝撃性を改良できないものもあつた。

従つて、現在もなおより効果的な耐衝撃性の改良を求められている。

(問題点を解決するための手段)

かかる現状に鑑み、熱可塑性重合体の改良を目的として鋭意検討の結果、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を熱可塑性重合体に配合することによつて、従来得られなかつた優れた耐衝撃性、耐熱性、耐候性を有する組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

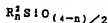
すなわち本発明は熱可塑性重合体(W) 99~1重量%、およびポリオルガノシロキサン系重合体5~90重量%に少なくとも一種のビニル系モノマー95~100重量%をグラフト重合して得られるグラフト共重合体(B) 1~99重量% (W)と(B)の合計量100重量%を配合してな

る新規な熱可塑性樹脂組成物である。

本発明で使用する熱可塑性重合体(W)としては、何れ少なくとも一種のエチレン性不飽和単量体の重合生成物並びにその共重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、更にはビニル単量体、アクリル単量体をその構成成分とするもの、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢ビニル、エチレン-酢ビ共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン系アイソマー樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体、ゴム変性ポリスチレン、ABS樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂等、何れ自己重合により重合可能な少なくとも一種の二官能的反応性化合物の重合体、例えばポリオキシメチレン、ポリアセタール共重合体、ポリフェニレンエーテル、PPS樹脂、ポリカプロラクタム、ポリカプロラクトン等、何れ重合によつて重合可能な少なくとも二官能の二官能的反応性

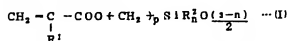
化合物の重合体、例えばナイロン-66、ポリスルホン、ポリエステル、ポリエステル-ポリエーテルあるいはポリエステル-ポリアミドブロック共重合体、ポリイミド、芳香族ポリエステル、ポリカーボネイト、ポリエーテルエーテルケトン、ポリウレタンエラストマー等が挙げられ、これらの重合体を単独もしくは組合せて全樹脂組成物中99~100重量%の範囲で使用することができる。

本発明で用いられるグラフト共重合体(B)は、ポリオルガノシロキサン系重合体5~90重量%に少なくとも一種のビニル系モノマー95~100重量%をグラフト重合して得られるグラフト共重合体である。ここに、ポリオルガノシロキサン系重合体は50重量%以上が次式



(式中R<sup>2</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基またはフェニル基、nは0、1、または2を示す。)で示されるシロキサン単位であり、50重量%以下の範囲で他の成分を含有し

ても良い。特に次式(II)



(式中R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、またはフェニル基、nは0、1、または2、Pは1~6の数を示す。)で表わされる単位を有する(メタ)アクリロキシシロキサングラフト交叉剤を0.001~50重量%の範囲で含むことが好ましい。この式(II)で表わされるグラフト交叉剤を共重合させ、得られたポリオルガノシロキサン系重合体に少なくとも一種のビニル系モノマーをグラフト重合させると特に有利に目的のグラフト共重合体(B)が得られる。

このポリオルガノシロキサン系重合体にグラフト重合させるビニル系モノマーとしてはスチレン、α-メチルスチレン、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチレン、

プロピレン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルメタクリレート、トリアクリルメタクリレート、エチレンジメタクリレート等の芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、共役ジオレフィン等の各種のビニル系モノマーを単独で又は組合せて用いられる。

このビニル系モノマーとポリオルガノシロキサン系重合体との割合はポリオルガノシロキサン系重合体5～90重量％、ビニル系モノマー95～10重量％である。ポリオルガノシロキサン系重合体成分が5重量％未満では本発明の効果が充分でなく、90重量％を超えると生産性が低下する。

かかるグラフト共重合体中のポリオルガノシロキサン系重合体成分はグラフト交叉剤として式(1)で示される(メタ)アクリロキシシロキサン、ほかメルカプトシロキサン、ビニルシロキサン等を含育しても良く、また架橋剤として3

重合体部を全樹脂組成物中1～9重量％の範囲で熱可塑性重合体に配分することによつて従来にない高い熱安定性、良好な耐候性を有し、しかも優れた耐衝撃性を有する熱可塑性樹脂組成物が得られる。

本発明において用いるグラフト共重合体は、一般のシリコン樹脂、シリコンゴム等と異なり、各種熱可塑性重合体との混和性が高くなり均一に配合することができる。

また本発明の熱可塑性樹脂組成物には必要に応じて染料、安定剤、補強材、充填剤、改質剤、離脱剤等を加えることも好適である。

(実施例)

以下実施例により、本発明を具体的に説明する。

(ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体T1の製造)

エチルオルソシリケート1.0重量部、γメタクリロキシプロピルジメトキシ、メチルシラン0.75重量部、およびオクタメチルテトラシ

ラン4官能性のシリコン化合物、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン等を含むこともできる。架橋剤の好ましい使用割合は0.01～10重量％である。

式(1)で示される(メタ)アクリロキシシロキサンの使用により、グラフト共重合体中のグラフト率、グラフト効率を自由に選択できるため各種熱可塑性重合体に適したグラフト共重合体部を得ることができる。

このグラフト共重合体部は、オルガノシロキサンさらには(メタ)アクリロキシシロキサン等を架橋剤と共にアルキルベンゼンスルホン酸等の乳化剤の存在下でホモナイザー等を用いて剪断混合し、通常の乳化重合法によつてポリオルガノシロキサンのラタツクスを得、次にビニル系モノマーをラジカル重合技術によつて重合することによりグラフト共重合体が得られる。

かかるポリオルガノシロキサン系グラフト共

クロシロキサン100重量部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸1.0重量部を溶解した蒸留水300重量部中に入れ、ホモミキサにより予備攪拌した後ホモグナイザーにより250gの圧力で2回通すことにより乳化、分散させた。

この混合液を、コンデンサー、窒素導入口および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90℃で6時間加熱し、ポリメチルシロキサンの重合を完結し、ポリオルガノシロキサンラタツクスを得た。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は90.3%、膨張度10.2、濁度法で測定したポリオルガノシロキサンポリマーの粒子径は0.14μmであつた。

このポリオルガノシロキサンラタツクスを炭酸ナトリウム水溶液で中和し、pH8に中和した。これに蒸留水700重量部および過硫酸カリウム1.5重量部を溶解し滴下流、コンデンサー、窒素導入口および攪拌翼を備えたセパラブルフ

ラスコに移し、窒素を流しながら 75℃まで昇温した。次いでアクリロニトリル 50 重量部およびスチレン 150 重量部の混合モノマーを滴下瓶を使用して 4 時間にわたりゆつくりと添加した。モノマーの滴下終了後、2 時間重合反応させ、実質的に重合が終了した後冷却した。

得られたポリマーラテックスの粒子径は 0.30  $\mu\text{m}$  であった。このラテックスを 15 重量部の  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を溶解した温水中に投入し、塩析凝固を行なつてポリマーを分離した。よく水洗した後、80℃で 16 時間乾燥してポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 T1 を得た。得られたグラフト共重合体 T1 のグラフト率は 93.5%、グラフト効率は 46.8% であった。またグラフトモノマーの重合率は 99.8% であった。

(ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体 T2 の製造)

エチルオルソシリケート 2.0 重量部、アノタクリロキシプロピル・ジメチルシ

ラン 3.0 重量部、およびオクタメチルタトランクロシロキサン 10.0 重量部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸 1.0 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1.0 重量部を溶解した蒸留水 300 重量部中に入れた。その後ホモミキサー、ホモグナイザーによる攪拌・乳化は、T1 の製造時と同様の条件下で行ない、T1 と同様の条件下で重合してポリオルガノシロキサンラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は 92.6%、膨潤度 8.6、濁度法で測定したポリオルガノシロキサンポリマーの粒子径は 0.11  $\mu\text{m}$  であった。

このポリオルガノシロキサンラテックスを炭酸ナトリウム水溶液で中和し、pH8 とした。これに蒸留水 400 重量部、および過硫酸カリウム 1.5 重量部を溶解し、滴下瓶コンデンサー、窒素導入口および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、窒素を流しながら 75℃まで昇温した。次いでアクリロニトリル 16.67 重量部およびスチレン 50 重量部の混合モノマーを

滴下瓶を使用して 2 時間にわたりゆつくりと添加した。モノマーの滴下終了後 2 時間重合反応させ実質的に重合が終了した後冷却した。

得られたポリマーラテックスの粒子径は 0.16  $\mu\text{m}$  であった。このラテックスを 10 重量部の  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を溶解した温水中に投入し、塩析凝固を行なつてポリマーを分離した。よく水洗した後、80℃で 16 時間乾燥してポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 T2 を得た。

得られたグラフト共重合体 T2 のグラフト率は 58.3%、グラフト効率は 87.5% であった。またグラフトモノマーの重合率は 99.7% であった。

#### 実施例 1 ～ 3

ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 T1 とメチルメタクリレート 97 重量部およびメチルアクリレート 3 重量部からなるメタクリル酸メチル系共重合体 (MI 29/10 分) とを表 1 に示す割合でそれぞれ秤量し、40  $\phi$  シンゲルベント押出機でシリンダー温度 230℃

250℃で熔融混合し、ペレット状に成型して本発明の樹脂組成物を得た。

これらペレットを乾燥した後シリンダー温度 245℃、金型温度 60℃で射出成形を行ない各種評価用試験片を得た。

物性測定結果を表 1 に併せて示した。また比較例も実施例と同じ条件を成形し、かつ、評価したものである。なお、比較例 2 は本発明の共重合体 T1 のかわりにアクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレンの重量比が 18/30/52 の ABS グラフト共重合体を用いた以外は実施例 1 と同様にして得、かつ評価した。

表 1

	組	成	アイソット衝撃強度(ノツサ付)			2) 炭素 タンパク質ROM(63℃) 200時間曝露後
			23℃ ( $K_{\text{pcm/cm}}$ )	-40℃ ( $K_{\text{pcm/cm}}$ )		
	イタリオン ノタル共 重合体 (重量%)	クラフト共 重合体T1 (重量%)				
実施例1	90	10	3.5	2.9		黄色なし
# 2	70	30	8.1	7.0		黄色ほとんどなし
# 3	50	50	14.5	11.0		黄色ほとんどなし
比較例1	100	—	1.7	1.6		黄色なし
# 2	50	ABSクラフト 共重合体 50	13.6	4.0		黄色有り

1) ASTM D256による

2) タンパク質のウェスターゲーター(63℃)200時間曝露後の外観目視

## 実施例4~6

ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体T1と表2に示す各種可塑性重合体をそれぞれ秤量し、押出温度180~270℃の範囲でそれぞれ設定、実施例1と同様にして本発明の樹脂組成物を得た。

これらプレットを乾燥した後、シリンダー温度180~270℃、金型温度60℃で射出成形を行ない試験片を得た。これらの成形片は、ヒケもなく、良好な外観を有していた。

物性測定結果を表2に併せて示した。また比較例も実施例と同じ条件で成形し、かつ評価したものである。

表 2

	組 成		アイソット衝撃強度 (23℃, ノツサ付) ( $K_{\text{pcm/cm}}$ )
	熱可塑性重合体 種類 (重量%)	グラフト共 重合体T1 (重量%)	
実施例4	ABS樹脂 <sup>1)</sup> (80)	(20)	3 1.5
# 5	AS樹脂 <sup>2)</sup> (60)	(40)	2 6.0
# 6	塩化ビニル樹脂 <sup>3)</sup> (30)	(70)	4 8.5
比較例3	ABS樹脂 <sup>1)</sup> (100)	—	1 0.0
# 4	AS樹脂 <sup>2)</sup> (100)	—	2.3
# 5	塩化ビニル樹脂 <sup>3)</sup> (100)	—	6.5

1) アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレン  
(21/20/56)、MI=1.52) アクリロニトリル/スチレン(28/72) -  
7 sp/e=0.68

3) セオン化成物製PI1003 (商品名)

## 実施例7~9

ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体T2および表3に示す熱可塑性重合体をそれぞれ表3に示す割合で配合し、押出機で熔融混合し、プレット状に成型して本発明の組成物を得た。

これらの評価結果を表3に示した。また比較例も実施例と同様に評価したものである。

ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体を1重量%以上配合することにより効果が発揮され、また本発明の組成物に強化剤等の添加剤を配合した場合にも同様の効果が発揮されることがわかる。

表 3

	組 成		アイゾット衝撃強度 (23℃, ノツナ付) (kg/cm)
	熱可塑性重合体 種類 (重量%)	グラフト共 重合体T2 (重量%)	
比較例 6	ナイロン 6 (1) (100)	—	6.3
# 7	ナイロン 6 (1) (99.5)	(0.5)	6.3
実施例 2	ナイロン 6 (1) (99)	(1)	6.9
# 8	ナイロン 6 (1) (97)	(3)	9.2
# 9	ガラス繊維強化 PPS 2 (90)	(10)	8.5
比較例 8	ガラス繊維強化 PPS 2 (100)	—	7.1

- 1) 東洋紡織製 T803 (商品名)  
2) フリッブス・ベトロリアム社製ライトンR4  
(GF40%添加) (商品名)

## 実施例 10

ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体  
T1 10 重量%およびポリテトラメチレンセ  
バグート含有率が45%のポリテトラメチレン  
テラフタレート-ポリテトラメチレンセバグー  
ト・ブロック共重合体90 重量%を押出温度  
220~240℃で熔融混合し、ペレット状に  
試型して本発明の組成物を得た。同様に重合体  
T1 のかわりに比較例2で使用したABSグラ  
フト共重合体を配合したものも得た。これらを  
シリンダー温度230℃、金型温度30℃で試  
験片を得た。各試験片を150℃のオーブンで  
48時間熱処理したところ、重合体T1を配合  
した本発明の組成物から得られた成形品には熱  
変色がほとんど認められず良好な熱安定性を示  
したが、ABSグラフト共重合体を配合したも  
のは黄変し、熱安定性に劣っていた。

## (発明の効果)

本発明の熱可塑性樹脂組成物は上述した如き  
構成とすることにより、この樹脂組成物から得

られる成形品は、従来にない熱安定性・耐候性・  
耐衝撃性に優れた特性を示し、自動車・電気電  
子・機械機構部品等広範囲な用途に有効に使用  
できる。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉 沢 敏 夫

